Beiträge zur Kenntniss

der

Aethyldimethylbenzole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Johannes Stahl

aus Hamburg.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1889.

Referent: Privatdocent Dr. **Töhl.**

Seiner theuren Mutter

in dankbarer Liebe und Verehrung

der Verfasser.

Einleitung.

Die ersten Versuche ein Xylol zu aethyliren unternahmen im Jahre 1866 Ernst und Fittig.[1]) Sie verfuhren nach der bekannten, mit dem Namen des letzteren Chemikers belegten Methode, indem sie auf Monobrommetaxylol Aethylbromid und metallisches Natrium einwirken liessen. Sie erhielten so eine ziemlich gute Ausbeute eines Aethylxylols, das constant bei 183°—184° überging und das specifische Gewicht 0,8783 bei 20° hatte. Die genannten Forscher untersuchten das Verhalten dieses neuen Kohlenwasserstoffes beim Nitriren und Bromiren und stellten ferner die Sulfosäure und einige Salze derselben dar. Doch gelang es ihnen nicht, bei der Oxydation desselben vermittelst chromsauren Kaliums und verdünnter Schwefelsäure zu klar charakterisirten Säuren zu gelangen. — Kleine Unterschiede zwischen den Derivaten, wie sie von Ernst und Fittig und wie sie später von Jacobsen[2]) und nun vom Verfasser dargestellt wurden, — hauptsächlich in der Krystallisationsfähigkeit der sulfosauren Salze — lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass Ernst und Fittig nicht ganz reines Material zur Verfügung stand. Vermuthlich hafteten dem von ihnen angewandten Metaxylol verunreinigende Spuren anderer Kohlenwasserstoffe an.

Armstrong und Miller[3]) beobachteten bei der Destillation von Kampher mit Chlorzink neben anderen

[1]) Ann. d. Ch. u. Ph. 139, p. 192.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, p. 2515.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, p. 2258.

Benzolhomologen einen Kohlenwasserstoff, der bei 189° siedete und dem nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ zukam. Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt gab er eine Säure von der Formel $C_9H_{10}O_2$. Das Barium-Salz dieser Säure krystallisirte mit 4, das Calcium-Salz mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser und glichen durchaus den Salzen der Paraxylylsäure: $C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}O_2H$. Sie sprachen in Folge dessen den Kohlenwasserstoff als Aethylorthoxylol $C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}_2H_5$ an. Auch Montgolfier[1]) giebt an, bei gleicher Behandlung des Kamphers ebenfalls einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ erhalten zu haben. Doch fehlen nähere Angaben.

Es lässt sich gegen diese Beobachtungen einwenden, dass Fittig, Köbrich und Jilke bei einer umfassenden Arbeit über die Einwirkung von schmelzendem Chlorzink auf Kampher[2]) zwar auch neben Toluol, Xylol, Pseudocumol und Cymol einen bei 188° siedenden Kohlenwasserstoff erhielten, demselben aber auf Grund genauer Analysen nicht die Formel $C_{10}H_{14}$, sondern $C_{11}H_{16}$ beilegten. Bei der Oxydation gab dieser, von ihnen Laurol genannte Kohlenwasserstoff eine Säure, die einer Xylylsäure ungemein ähnlich war. Bis auf den etwas niedriger liegenden Schmelzpunkt (155° statt 163°) und bis auf ein kleines Plus von Krystallwasser, das beim Calcium-Salz beobachtet wurde (4 statt $3^1/_2$)[3]) glichen die entstandene Säure und ihre Salze durchaus denen der Paraxylylsäure. Auch Reuter[4]) konnte bei der Destillation von Kampher und Chlorzink ein Aethylxylol nicht beobachten, sondern nur in derselben Höhe siedendes Laurol. Er sowohl wie Fittig, Köbrich und Jilke fassten dieses Laurol als

---

[1]) Ann. chim. phys. [5] 14, 5—118.
[2]) Ann. d. Ch. u. Ph 145, p. 129.
[3]) Fittig. Ann. d. Ch. u. Ph. 151, p. 275.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 624.

ein Dimethylpropylbenzol auf. Sowohl Dimethylaethylbenzol wie Dimethylpropylbenzol liefern bei gemässigter Oxydation dieselbe Xylylsäure, indem in beiden Fällen die längere Seitenkette zur Carboxylgruppe oxydirt wird; es bliebe also als Hauptbeweis für Armstrong und Miller's Ansicht die Elementar-Analyse, die jedoch bei einer so annähernd gleichen procentischen Zusammensetzung, wie die der beiden Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$ und $C_{11}H_{16}$ ist, kaum zwischen beiden Formeln entscheiden kann. Ferner spricht gegen die Auffassung Armstrong's die Thatsache, dass er beim Behandeln seines Kohlenwasserstoffes mit Schwefelsäure 2 Sulfosäuren erhielt, während sowohl Jacobsen[1]) wie der Verfasser nur die Bildung einer einzigen beobachten konnten. Reuter hingegen konnte aus seinem Laurol zwei Sulfosäuren isoliren. Ob demnach in Armstrong's Körper in der That ein Dimethylaethylbenzol und nicht vielmehr ein Dimethylpropylbenzol vorliegt, muss vor der Hand unentschieden gelassen werden.

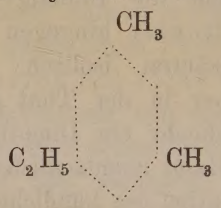
Bei der Condensation des käuflichen Acetons mit Salzsäure erhielt Holtmeyer[2]) neben Mesitylen einen bei 195° siedenden Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$. Doch fehlen Angaben über seine Constitution.

Bei der Darstellung grösserer Mengen von Mesitylen durch Condensation von Aceton mit Schwefelsäure erhielt Jacobsen[3]) neben Mesitylen als Nebenproduct geringe Quantitäten eines bei etwa 200° siedenden Kohlenwasserstoffes. Er beobachtete wiederholt, dass bei Anwendung ganz reinen Acetons keine Spur dieser höher als Mesitylen siedenden Körper sich bildete. Da nun von Fittig[4]) das Methylaethylketon als ein Bestandtheil des rohen Acetons

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, p. 2515.
[2]) Zeitschrift für Chemie 10. 689.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 7. 1432.
[4]) Ann. d. Chem. u. Ph. 110, p. 17.

nachgewiesen worden war, so vermuthete Jacobsen, dass die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe durch eine Condensation von Aceton und Methylaethylketon hervorgerufen wurde. Diese Annahme wurde durch einen entsprechenden Versuch im Grösseren durchaus bestätigt. Jacobsen erhielt bei Condensation von Aceton mit Methylaethylketon vermittelst Schwefelsäure neben Methyldiaethylbenzol einen constant zwischen 180° und 182° siedenden Kohlenwasserstoff, der in Kältemischung nicht erstarrte. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$. Bei der Oxydation gab er neben wenig Uvitinsäure der Hauptsache nach Mesitylensäure. Der Kohlenwasserstoff musste demgemäss als symmetrisches Dimethylaethylbenzol



aufgefasst werden.

Auf einem andern Wege gelangte Wroblevsky[1]) zu demselben Körper. Er stellte sich, indem er das Xylidin von der Stellung $CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4$ bromirte und das entstandene Bromderivat in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure behandelte, das symmetrische Monobromxylol her. Dieses, nach Fittig's Methode mit Bromaethyl und Natrium behandelt, ergab das symmetrische Aethylxylol. Wroblevsky giebt den Siedepunkt zu 185° an. Es erstarrt in der Kälte gleichfalls nicht.

Noch wurde dieser letzte Kohlenwasserstoff von Anschütz und Romig[2]) beobachtet. Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylidenchlorid und Metaxylol entsteht neben einem Dixylylaethan $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \\ (CH_3)_2 \cdot C_6H_3\end{matrix}\right\} CH \cdot CH_3$

[1]) Ann. d. Ch. u. Ph. 192, p. 217.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 18. 662.

ein bei 186° siedendes Dimethylaethylbenzol. Da dasselbe bei der Oxydation mit HNO_3 Uvitinsäure gab, so ist es gleichfalls als das symmetrische Aethylxylol aufzufassen.

Da Herr Prof. Dr. Jacobsen[1]) es nicht für unwahrscheinlich hielt, dass unter den zwischen 170° und 200° siedenden Theerbenzolen sich Aethylxylole vorfinden könnten, so hat derselbe zwecks Vergleichung diejenigen dieser Kohlenwasserstoffe dargestellt, welche sich aus den Monobromderivaten der drei isomeren Xylole nach der Fittig'schen Synthese gewinnen liessen. Herr Prof. Dr. Jacobsen beschränkte diese Untersuchung im Wesentlichen auf die Darstellung der Sulfamide und constatirte, dass Dimethylaethylbenzole im Theeröl nicht vorkommen. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Jacobsen hat Verfasser es unternommen, das Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe nach einigen anderen Richtungen hin zu untersuchen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2515.

I.

Einwirkung von Jodaethyl und Natrium auf die Monobromderivate der drei isomeren Xylole.

Ausführung der Synthesen.

Die Synthesen wurden durchweg in folgender Weise angesetzt. 25 gr möglichst oxydfreies metallisches Natrium wurden unter Steinöl sorgfältig in papierdünne Scheiben geschnitten; sehr bequem liess sich diese Operation mit behandschuhten Händen ausführen. Die Scheiben wurden nach dem Herausnehmen aus dem Steinöl rasch durch Pressen zwischen Fliesspapier von dem anhaftenden Petroleum möglichst befreit und in ein langhalsiges Kölbchen von ungefähr 300 ccm Rauminhalt geworfen, in dem sich ungefähr 50—60 ccm Aether befanden. Der Aether war durch längeres Stehen über geschmolzenem Chlorcalcium und mehrmaliges Uebersieden möglichst wasserfrei gemacht worden. Nachdem die Gasentwickelung vorbei war, zeigten die Natrium-Scheiben matt silberglänzende Flächen. Nun wurde ein Gemenge von 70 gr des betreffenden Bromxylols mit 73 gr Jodaethyl zu dem Kolbeninhalt gegeben, umgeschüttelt und der Kolben mit einem Kork mit einer langen Steigröhre verschlossen. Nach Fittig's Vorschrift wurde durchschnittlich $^1/_6$ bis $^1/_4$ mehr Jodaethyl und Natrium in Anwendung gebracht, als die berechnete Menge beträgt. Es wurden meist 3—4 solcher Synthesen zusammen angesetzt und die Kolben in

einem Gefäss mit Eiswasser gekühlt. Nach 2—3 Stunden konnte man bemerken, wie die Natriumscheiben allmälig blau anliefen und nach einiger Zeit zu Boden sanken. Das Eiswasser wurde während der ersten 2 Tage von Zeit zu Zeit erneuert, später jedoch wurden die Kolben bei gewöhnlicher Temperatur im Wasserbade gehalten. Nach durchschnittlich 6—8 Tagen färbte sich der Kolbeninhalt schmutzig braun und ein unangenehmer, penetranter Geruch wurde bemerkbar. Die Reaction wurde hiermit als beendigt angesehen. Bei Innehaltung dieser Temperaturverhältnisse ist eine zu stürmische oder zu plötzlich eintretende Reaction, wie sie in anderen Fällen beim Erhitzen oft beobachtet worden ist, nie vorgekommen. Es wurde nun der Aether auf dem Wasserbade vorsichtig abgesiedet und dann über freier Flamme der Kolbeninhalt überdestillirt, bis im Kolben nur schwammige, poröse Massen von Natrium, resp. Jod- und Bromnatrium zurückblieben. Bei der fractionirten Destillation ergab sich, dass ungefähr $^1/_3$ des Gemenges aus zurückgebildetem Xylol bestand; ein zweites Drittel ging zwischen 170° und 200° über und enthielt wesentlich das gebildete Aethylxylol, während das letzte Drittel aus höher siedenden, schwach bläulich fluorescirenden Flüssigkeiten bestand, in denen sich höhere Condensationsproducte des Xylols vermuthen lassen. Der zwischen 170° und 200° siedende Antheil wurde einer sorfältigen fractionirten Destillation unterworfen. Die Ausbeute an vollständig reinem Aethylxylol belief sich durchschnittlich auf 20—25%, bei der Aethyl-o-xylolsynthese nur auf ca. 15% der theoretischen Ausbeute.

A. Aethylmetaxylol.

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}_2H_5.$$

200 gr reines Metaxylol wurden nach Zusatz von einigen Grammen Jod unter starker Abkühlung vorsichtig

mit der berechneten Menge Brom behandelt, das Reactionsproduct mit Natronlauge und Wasser ausgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach öfters wiederholter fractionirter Destillation wurden die zwischen 202°—207° übergehenden Antheile, ungefähr 220 gr, zur weiteren Verarbeitung bestimmt. Der Siedepunkt des reinen Monobrommetaxylols liegt nach Fittig[1]) bei 203°—204°. Dasselbe wurde nun in der oben beschriebenen Weise mit Jodaethyl und Natrium behandelt. Das reine Aethylmetaxylol

ist eine helle, bewegliche Flüssigkeit, die auch bei andauerndem Stehen in Eis und Kochsalz nicht erstarrt. Der Siedepunkt liegt bei 185°—186°.

Aethylxylolsulfonsäure.

Beim andauernden Schütteln mit conc. Schwefelsäure löst sich das Aethylxylol bereits in der Kälte in derselben. Auf Zusatz kleiner Eisstücke scheidet sich die Sulfosäure als krystallinischer Kuchen aus.

Barium-Salz der Sulfonsäure.

Nach dem Absaugen und Abpressen der überschüssigen Schwefelsäure wird die Sulfonsäure mit kohlensaurem Barium neutralisirt. Das sulfonsaure Barium ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Blättchen.

Krystallwasserbestimmung.

1,5480 gr lufttrockenes Barium-Salz erleiden beim

[1]) Ann. d. Ch. u. Ph. 147, p. 31.

Erhitzen auf 110°—115° einen Gewichtsverlust von 0,0908 gr.

Für 2 Mol. H_2O

berechnet:	gefunden:
6,01 % H_2O.	5,87 % H_2O.

Bariumbestimmung.

1,9855 gr wasserfreies Salz ergeben 0,4065 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,2390 gr Ba.

Für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$

berechnet:	gefunden:
24,34 % Ba.	24,25 % Ba.

Natriumsalz der Sulfonsäure.

Es wird aus dem Barium-Salz durch Umsetzung mit der aequivalenten Menge Natriumsulfat erhalten. Es ist selbst in kaltem Wasser äusserst leicht löslich und scheidet sich beim Eindampfen in krustigen Massen aus, die unter der Lupe Krystalle erkennen lassen.

Krystallwasserbestimmung.

1,2365 gr lufttrockenes Natrium-Salz erleiden einen Gewichtsverlust von 0,1604 gr.

Für 2 Mol. H_2O

berechnet:	gefunden:
13,24 % H_2O.	12,97 % H_2O.

Aethylmetaxylolsulfamid.

Das scharf getrocknete Natriumsalz wurde mit Phosphorpentachlorid zusammengerieben und das das Sulfochlorid enthaltende zähflüssige Reactionsproduct in eine concentrirte wässerige Lösung von Ammoniak eingetragen. Nach 24stündigem Stehen hatte sich das Sulfamid vollständig abgesetzt. Bei der Darstellung der Sulfamide schieden diese sich oft durch fremde Substanzen stark

braun gefärbt ab. Ein vorzügliches Verfahren, diese färbenden Verunreinigungen zu zerstören, wurde mir von Herrn Prof. Dr. Jacobsen empfohlen. Man löst das Sulfamid in verdünnter Natron- oder Kalilauge, wobei jedenfalls ein Atom Alkali in die Amidgruppe eintreten wird, und setzt wenige Tropfen einer Kaliumpermanganatlösung hinzu, die die färbenden Substanzen durch Oxydation zerstören. Nach dem Abfiltriren fällt man mit einer Säure das Sulfamid aus, das meist vollkommen farblos geworden ist.

Das Sulfamid des Aethylmetaxylols ist in heissem und kaltem Wasser schwer löslich, ziemlich leicht in Aether, leicht in Alkohol. Aus starkem Alkohol krystallisirt es in derben, schön ausgebildeten Prismen. Der Schmelzpunkt des Sulfamids liegt bei 148°.

Trinitroaethylmetaxylol.

Das Aethylxylol löste sich leicht in kalter rauchender Salpetersäure. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein gelbes Oel ab, das wahrscheinlich der Hauptsache nach aus dem Mononitroderivat bestand, jedoch beim Destilliren sich zersetzte. Auch beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure konnte ich keine krystallinischen Producte erhalten. Jedoch beim Eintragen von Aethylxylol in kalt gehaltene Salpeter-Schwefelsäure (1 Th. rauchende Salpetersäure auf 2 Th. conc. Schwefelsäure) und Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser schied sich ein öliger Brei ab, der nach einigem Stehen in der Hauptsache fest wurde. Derselbe wurde auf einen Thonscherben geschmiert und der auf demselben zurückbleibende hellgelbe Rückstand aus starkem heissen Alkohol umkrystallisirt. Das Trinitroaethylmetaxylol scheidet sich in weissen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt nach mehrmaliger Umkrystallisation bei 127° lag. In Alkohol und Aether ist es ziemlich leicht löslich.

Stickstoffbestimmung.

0,2108 gr Trinitroaethylmetaxylol geben nach der Methode von Dumas bei 762 mm Barometerstand und 25,5° C. 30,2 ccm N_2.

Für $C_{10}H_{11}N_3O_9$

berechnet:	gefunden:
N = 15,61 %.	N = 15,99 %.

Tribromaethylmetaxylol.

4 gr Aethylxylol werden nach Zusatz von wenig Jod vorsichtig tropfenweise mit Brom versetzt. Die Reaction tritt sofort unter heftiger Entwickelung von Bromwasserstoff ein. Nachdem dieselbe einigermassen aufgehört, lässt man mit überschüssigem Brom noch ca. 24 Stunden stehen. Nach dem Verjagen des Broms behandelt man den festen Rückstand mit verdünnter Natronlauge und krystallisirt ihn mehrere Male aus Alkohol um. Das Tribromderivat krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 94°—95°.

Brombestimmung.

0,8235 gr Substanz geben nach der Methode von Carius mit conc. Salpetersäure und Silbernitrat im geschlossenen Rohr erhitzt 1,2456 gr Ag Br, entsprechend 0,5309 gr Br.

Für $C_{10}H_{11}Br_3$

berechnet:	gefunden:
Br = 64,69 %.	64,37 %.

Oxydation des Aethylxylols.

6 gr des Aethylxylols werden mit verdünnter Salpetersäure (1 Th. Säure auf 4—5 Th. Wasser) am Rückflusskühler so lange in lebhaftem Sieden erhalten, bis die oben schwimmende Oelschicht verschwunden ist. In der Regel war dies nach 30—36 Stunden der Fall. Beim Erkalten schied sich die gebildete Säure krystallinisch aus der

sauren Lösung aus. Sie wird abgesogen und, da sie stark nitrobenzolartig riecht, zur Amidirung der entstandenen Nitroproducte mit Zinn und Salzsäure behandelt. Die Säure wurde alsdann im Wasserdampfstrom überdestillirt. Sie ging in diesem leicht fest über und wurde nun wiederholt aus Wasser, in dem sie in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt. Sie krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln, aus Alkohol, worin sie äusserst leicht löslich ist, in langen Prismen. Der Schmelzpunkt der Nadeln lag bei 125°.

Es liegt in dieser Säure ohne Zweifel die Xylylsäure:

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}OOH$$

vor, deren Schmelzpunkt nach Fittig[1]) bei 126° liegt. Um dies vollständig ausser Frage zu stellen, wurde ein Theil der Säure in das Calcium-Salz übergeführt und aus einer kleinen Retorte mit Aetzkalk destillirt. Es ging eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffs über. Um zu constatiren, dass dieser identisch mit Metaxylol sei, das, falls die Xylylsäure vorlag, entstanden sein musste, wurde aus dem Destillat mit Salpeter-Schwefelsäure das Trinitroderivat dargestellt, das feine, gelblich weisse Nadeln (aus Alkohol) bildete vom Schmelzpunkt 175°. Den Schmelzpunkt des Trinitrometaxylols giebt Luhmann[2]) zu 176°, Tilden[3]) zu 182° an. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass bei der Oxydation des Aethylxylols die Aethylgruppe zur Carboxylgruppe oxydirt worden ist und so die Xylylsäure:

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}OOH$$

gebildet worden ist.

---

[1]) Ann. d. Ch. u. Ph. 151. 269.
[2]) Ann. d. Ch. u. Ph. 144, p. 274.
[3]) Journal of the chemical Society 45. 416.

B. Aethylparaxylol.

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{C}_2H_5 \cdot \overset{4}{C}H_3.$$

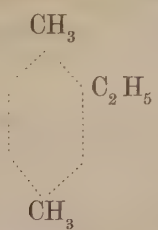
Das Paraxylol, das zur Anwendung kam, wurde in Kältemischung gebracht, in der es sofort erstarrte. Die nicht fest werdenden geringen Mengen liess man abtropfen und wiederholte diese Operation so lange, bis von der festen, krystallinischen Masse nichts mehr abfloss. Mit der aequivalenten Menge Brom wurde darauf, nach Zusatz von etwas Jod, das Monobromderivat des Paraxylols hergestellt. Dasselbe siedete nach der Fractionirung bei 200°. Es kommt dem Monobromparaxylol die Constitution:

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{B}r \cdot \overset{4}{C}H_3$$

zu.

Zur Erstarrung vermochte ich dasselbe auch bei andauerndem Stehen in Kältemischung nicht zu bringen.[1]) Dasselbe wurde nun mit Jodaethyl und Natrium in Reaction gebracht.

Das reine Aethylparaxylol



siedet nach häufig wiederholter fractionirter Destillation bei 185°. Es ist eine helle, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei — 20° noch nicht erstarrt.

Aethylparaxylolsulfonsäure.

Beim Schütteln mit dem doppelten Volum conc. Schwefelsäure löst sich das Aethylparaxylol nur schwierig in der Kälte, leicht dagegen bei gelindem Erwärmen.

[1]) Jacobsen. Ber. d. d. chem. Ges. 17. 2379. 18. 356.

Zusatz von wenig Eis scheidet die Sulfonsäure aus, die aus verdünnter Schwefelsäure in grossen Blättern krystallisirt.

Sulfonsaures Barium.

Das Barium-Salz der Sulfonsäure ist sowohl in kaltem wie in heissem Wasser schwer löslich. Es krystallisirt aus demselben sehr gut in weissen, schimmernden Blättern. Es ist wasserfrei.

Bariumbestimmung.

1,3050 gr getrocknetes Bariumsalz geben 0,5367 gr Ba SO_4 entsprechend 0,3156 gr Ba.

Für $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2$ Ba

berechnet:	gefunden:
24,34 % Ba.	24,18 % Ba.

Sulfonsaures Natrium.

Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Eindampfen aus demselben als Krystallbrei, der unter dem Mikroskop tafelförmige Krystalle erkennen lässt, aus.

Krystallwasserbestimmung.

0,8734 gr lufttrockenes Natriumsalz ergeben beim Erhitzen auf 110°—115° 0,8155 gr krystallwasserfreies Salz, erleiden also einen Gewichtsverlust von 0,0579 gr.

Für $C_{10}H_{13} \cdot SO_3Na + 1$ Mol $\cdot H_2O$

berechnet:	gefunden:
7,09 % H_2O.	6,63 % H_2O.

Sulfonsaures Kalium.

Es wird aus dem Bariumsalz durch Umsetzung mit Kaliumsulfat erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus bei vorsichtigem Eindampfen ausgezeichnet schön in grossen, flachen Nadeln.

Krystallwasserbestimmung.

0,6962 gr lufttrockenes Kaliumsalz erleiden einen Gewichtsverlust von 0,0470 gr.

Für $C_{10}H_{13} \cdot SO_3K + 1$ Mol. H_2O

berechnet:	gefunden:
6,67 % H_2O.	6,75 % H_2O.

Sulfonsaures Kupfer.

Es wird aus dem Bariumsalz durch Umsetzung mit Kupfervitriol erhalten. Es ist ziemlich schwer löslich sowohl in heissem, wie in kaltem Wasser. Es krystallisirt gut in hellblauen, flimmernden Blättchen. Das wasserfreie Salz ist grünlich gelb gefärbt.

Krystallwasserbestimmung.

1,0213 gr lufttrockenes Kupfersalz erleiden beim Erhitzen auf 110°—115° einen Gewichtsverlust von 0,2303 gr.

Für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Cu + 8H_2O$

berechnet:	gefunden:
22,74 % H_2O.	22,55 % H_2O.

Aethylparaxylolsulfamid.

Um zu constatiren, ob bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylparaxylol nur eine oder mehrere Sulfosäuren entständen, war bereits das Barium-Salz fractionirt krystallisirt worden und die einzelnen Fractionen (4) getrennt in das Natrium-Salz übergeführt. Verschiedenheiten in den Krystallformen liessen sich weder beim Barium-, noch beim Natrium-Salz erkennen. Aus jeder Fraction des Natrium-Salzes wurde gesondert in bekannter Art das Sulfamid hergestellt. Die Vergleichung der 4 Sulfamide ergab ihre vollständige Identität. Es ist demnach nur eine Sulfosäure gebildet worden. Das Sulfamid ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heissem leicht löslich. Aus starkem Alkohol krystallisirt es in grossen, derben, glasglänzenden Prismen, aus stark verdünntem

Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt des Sulfamids liegt bei 116°—117°. (Jacobsen l. c. 117°.)

Trinitroaethylparaxylol.

Es wird durch Eintragen des Aethylxylols in kalt gehaltene Salpeter-Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt aus heissem Alkohol, in dem es leicht löslich, in kleinen, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 128° liegt. (Jacobsen l. c. 129°.)

Tribromaethylparaxylol.

Es wurde auf dieselbe Weise wie das Tribromderivat des Aethylmetaxylols durch Behandeln mit überschüssigem Brom erhalten. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in schönen, grossen, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt 89° ist.

Aethylparaxylenol.

20 gr aethylparaxylolsulfonsaures Kalium wurden in einer Silberschale mit Kaliumhydroxyd zusammengeschmolzen. Es trat eine ziemlich stürmische Wasserstoffentwickelung ein. Nach ungefähr anderthalbstündigem Schmelzen wurde die stark nach Phenol riechende Schmelze in möglichst wenig Wasser aufgenommen und die Lösung vorsichtig mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Es schieden sich durch Zersetzung des Phenolkaliums braune, ölige Tropfen eines Phenols ab, die in Aether aufgenommen wurden. Die über dem Phenol stehende Flüssigkeit wurde ebenfalls mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die vereinigten aetherischen Lösungen wurden zunächst mit Wasser, dann zur Entfernung der etwa gebildeten Säure mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Absieden des Aethers wurde das Phenol destillirt. Es siedete ziemlich constant bei 245°. Nach tagelangem Stehen in Kälte-

mischung erstarrte es in concentrisch gruppirten strahligen Massen. Nach mehrmaligem Aufstreichen auf einen Scherben von porösem Thon wurde es einige Male aus Petrolaether umkrystallisirt. Es krystallisirte aus diesem Lösungsmittel in schönen, grossen, strahligen Prismen, die sich an der Luft allmälig bräunen und deren Schmelzpunkt bei 37° liegt. In wässeriger Lösung giebt Eisenchlorid keine Färbung; in alkoholischer Lösung jedoch giebt es eine intensiv grüne Färbung.

Oxyxylylsäure.

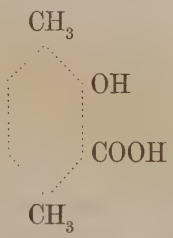
10 gr aethylparaxylolsulfonsaures Kalium werden andauernd mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, bis die Wasserstoffentwickelung vorüber und ein ruhiger Fluss eingetreten ist. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt, bis die Kohlensäure entwichen, und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Absieden des Aethers verbleibende Rückstand wird mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon aufgenommen, die Lösung eingeengt und die Säure mit Salzsäure ausgefällt. Es wurden so nur minimale Mengen einer in feinen Nadeln krystallisirenden Oxysäure erhalten, deren Schmelzpunkt bei 140° bis 142° lag. In wässeriger Lösung gab sie mit Eisenchlorid eine intensive blau-violette Färbung. Zu weiterer Untersuchung reichte leider das vorliegende Material nicht aus. Doch dürften die gewonnenen Resultate genügen, um sie mit einer der von Gunter[1]) dargestellten Oxyxylylsäuren zu identificiren. Gunter erhielt durch Schmelzen von Bromxylylsäure, die er durch Bromiren von Xylylsäure in Eisessig erhalten hatte, mit Kalihydrat 3 verschiedene Oxyxylylsäuren. Als Hauptproduct entstand die Säure $C_6H_2 \cdot \overset{5}{C}O_2H \cdot \overset{1}{O}H \cdot \overset{2}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}H_3$. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 170,5°, sie wurde durch Eisenchlorid nicht geblaut.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 17. 1608.

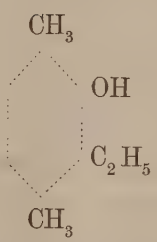
Ferner erhielt er eine gleichfalls Eisenchlorid nicht bläuende Säure vom Schmelzpunkt 153° und der Constitution:

$$CO_2H : CH_3 : OH : CH_3 = 1 : 3 : 4 : 6$$

und schliesslich eine Säure vom Schmelzpunkt 144°, die mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und mit Eisenchlorid eine intensive Blaufärbung giebt. Gunter schreibt ihr die Constitution: $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CO_2}H \cdot \overset{2}{OH} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{6}{CH_3}$ zu. Es stehen also die Methylgruppen in Para-Stellung zu einander. Mit dieser Säure scheint die von Oliveri[1]) dargestellte p-Xyletinsäure identisch zu sein, die derselbe beim Behandeln von Paraxylenol mit Natrium und Kohlensäure bei 180° erhalten hat. Sie krystallisirt nach Oliveri in seideglänzenden, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 137° und giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Es dürfte demnach keinem Zweifel unterliegen, dass die aus der Kalischmelze erhaltene Oxysäure mit der dritten Säure Gunter's identisch ist, so dass sie als eine Oxyxylylsäure von der Constitution

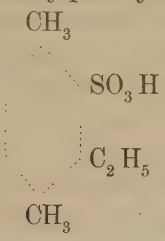


angesehen werden muss. Demgemäss hat das Aethylparaxylenol die Constitution:



[1]) Gazetta chimica italiana. 12. 166.

und die Sulfonsäure des Aethylparaxylols die Constitution:



Oxydation des Aethylparaxylols.

6 gr des Kohlenwasserstoffs wurden in derselben Weise wie beim Aethylmetaxylol mit verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler oxydirt. Nach der Behandlung mit Zinn und Salzsäure wurde die Säure mit Wasserdämpfen überdestillirt. Anfangs in öligen Tropfen übergehend, erstarrte sie bald. Sie wurde nun des öfteren aus heissem Wasser, in welchem sie schwer löslich, umkrystallisirt. Sie schied sich beim Erkalten in schönen, seideglänzenden Nadeln aus. Die Säure schmilzt bei 132°. Sie zeigte demnach genau den Schmelzpunkt der sogenannten Isoxylylsäure von der Structur

welche Säure zuerst von Jacobsen[1]) durch Einwirkung von Natriumamalgam und Chlorameisensäureaethylester auf Bromparaxylol erhalten wurde und später von Claus und Wollner[2]) bei der Oxydation von Methyl-p-Xylylketon:

$$CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$$

mit verdünnter Salpetersäure dargestellt worden ist.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 14. 2111.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 18. 1858.

Wenn die Isoxylylsäure vorlag, so musste sie bei der Destillation mit Kalk Paraxylol geben. Es wurde dies durch den Versuch bestätigt. Es ging bei der Destillation des Ca-Salzes der Säure mit Aetzkalk eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffes über, der in Kältemischung sofort erstarrte, was auf Paraxylol deutete. Beim Aufnehmen einiger Tropfen in Salpeter-Schwefelsäure erhielt man schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 139°. Der Schmelzpunkt des Trinitroparaxylols liegt aber nach Fittig und Glinzer[1]) bei 137°, nach Nölting und Glissmann[2]) bei 139°—140°. Es ist damit constatirt, dass die bei der Oxydation entstandene Säure die Isoxylylsäure ist.

C. Aethylorthoxylol.

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}_2H_5.$$

Um das zur Anwendung kommende Orthoxylol auf seine Reinheit zu prüfen, wurden einige Tropfen desselben in Salpeter-Schwefelsäure aufgenommen. Wären hierbei feste Trinitroderivate zu beobachten gewesen, so hätte das Orthoxylol als verunreinigt betrachtet werden müssen, da reines Orthoxylol kein festes Trinitroderivat bildet. Das Reactionsproduct blieb indessen durchaus ölig und es konnten keine festen Producte isolirt werden, so dass man demnach das Orthoxylol als rein ansehen konnte.

Das Orthoxylol wurde nun mit der berechneten Menge Brom in der Kälte bromirt. Das Monobromorthoxylol ging nach wiederholter fractionirter Destillation zwischen 209° und 213° über. Der corrigirte Siedepunkt desselben liegt nach Jacobsen[3]) bei 214,5°. In der Kälte erstarrte es

---

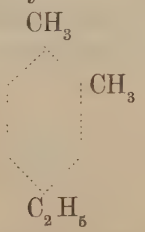
[1]) Ann. d. Ch. u. Ph. 136. 307.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 19. 145.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 17. 2372.

nach längerem Stehen zu einer langfaserigen, krystallinischen Masse. Es hat die Structur:

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{C}H_3 \cdot \overset{4}{B}r.$$

Das Monobromorthoxylol wurde nun in bekannter Weise mit Jodaethyl und Natrium behandelt. Die Ausbeute war bei diesen Synthesen eine schlechtere, als bei den früheren; sie betrug nur ca. 15 % der theoretischen.

Das reine Aethylorthoxylol



ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei 187 °—188 ° siedet und bei — 20 ° noch nicht fest wird.

Sulfonsäure.

Das Aethylorthoxylol löst sich beim Schütteln mit conc. Schwefelsäure schon in der Kälte leicht in derselben auf. Auf Zusatz von einigen Eisstückchen scheidet sich die Sulfosäure in gut ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen aus.

Sulfonsaures Barium.

Dasselbe ist in kaltem und heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Es krystallisirt in kleinen, weissen Blättern.

Krystallwasserbestimmung.

0,5644 gr lufttrockenes Barium-Salz erleiden beim Erhitzen auf 110 °—115 ° einen Gewichtsverlust von 0,0484 gr.

Für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$

berechnet:	gefunden:
8,75 % H_2O.	8,58 % H_2O.

Bariumbestimmung.

0,4201 gr wasserfreies Salz geben 0,1748gr $BaSO_4$ entsprechend 0,1028 gr Ba.

Für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$

berechnet:	gefunden:
24,34 % Ba.	24,47 % Ba.

Sulfonsaures Natrium.

Dasselbe ist in Wasser ungemein leicht löslich und scheidet sich bei scharfem Eindampfen der wässerigen Lösung in Krusten ab, die unter der Lupe kleine Krystalle erkennen lassen.

Krystallwasserbestimmung.

0,5305 gr lufttrockenes Natrium-Salz erleiden einen Gewichtsverlust von 0,0520 gr.

Für $C_{10}H_{13} \cdot SO_3Na + 1^1/_2 H_2O$

berechnet:	gefunden:
10,26 % H_2O.	9,81 % H_2O.

Aethylorthoxylolsulfamid.

Das Sulfamid schied sich aus der Ammoniak-Flüssigkeit zuerst ölig ab und wurde erst nach langem Stehen fest. Es wurde mehrmals auf einen Thonscherben gestrichen, um die öligen Antheile zu entfernen. Das Sulfamid ist in starkem Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt aus diesem in derben, glasglänzenden Prismen, aus stark verdünntem Weingeist in feinen Nadeln. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 126°.

Trinitroaethylorthoxylol.

Salpeter-Schwefelsäure giebt mit Aethylorthoxylol ein schmieriges Reactionsproduct. Nach dem Aufstreichen auf eine poröse Thonplatte resultirte ein hellgelber Rückstand, der in starkem Alkohol ziemlich leicht löslich war und aus diesem in feinen, gelblich weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 121° krystallisirte.

Tribromaethylorthoxylol.

Dasselbe wurde durch Behandeln mit überschüssigem Brom erhalten. Es ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 93° liegt.

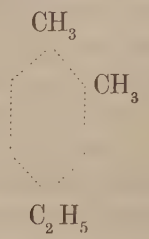
Oxydation des Aethyl-o-xylols.

3 gr Aethylorthoxylol wurden in der oben beschriebenen Weise mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Die gebildete Säure ging im Wasserdampfstrom leicht fest über. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhielt man die Säure in Gestalt von kleinen prismatischen Nadeln, die den Schmelzpunkt 163° zeigten. Es deutet dieser Schmelzpunkt auf die Paraxylylsäure

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}OOH.$$

Die vorliegende Säure musste demnach bei der Destillation mit Kalk Orthoxylol liefern. In der That gingen bei der trockenen Destillation des Ca-Salzes der Säure mit Aetzkalk einige Tropfen eines Kohlenwasserstoffes über, der, genau wie Orthoxylol, mit Salpeter-Schwefelsäure kein festes Trinitroderivat gab.

Demnach oxydirt verdünnte Salpetersäure das Aethylorthoxylol zu Paraxylylsäure:



II.

Einwirkung von Bromaethyl auf Metaxylol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Ein Gemisch von 250 gr reinem Metaxylol und 250 gr Bromaethyl wurde in einen gut getrockneten Kolben gegeben und unter Abkühlung mit 50 gr Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaction begann fast augenblicklich, leicht erkenntlich durch das Entweichen von Bromwasserstoff. Der Kolben wurde nun 48 Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler bei einer Temperatur von 40° gehalten, so dass das Aethylbromid eben siedete. Nach dem Erkalten wurde nun das Reactionsproduct in viel Wasser gegossen, des öfteren damit ausgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und einer sorgfältigen, fractionirten Destillation unterworfen. Eine zweite Synthese wurde in denselben Mengenverhältnissen angesetzt und vollständig in der Kälte durchgeführt. Die Reaction war nach 14 Tagen beendet. Es ergab sich bei der Vergleichung der Resultate beider Synthesen, dass bei einer jeden nicht nur dieselben Producte, sondern diese auch in denselben quantitativen Verhältnissen entstanden waren. Es hat demnach die Temperatur, bei der die Synthese ausgeführt wird, keinerlei Einfluss auf den Verlauf der Reaction.

Bei der fractionirten Destillation des Reactionsproductes geht zuerst unverändertes resp. zurückgebildetes Metaxylol über, dann ein ungefähr gleiches Quantum von 180° bis 190°. Höher siedende Kohlenwasserstoffe waren nur in geringer Menge entstanden.

Nach oftmaliger fractionirter Destillation erhielt man aus jeder Synthese ungefähr 100 gr zwischen 182° und 186 gr siedendes Aethylxylol, so dass die Ausbeute die Hälfte der theoretischen betrug.

Um zu prüfen, ob in diesem so gewonnenen Product ein einheitliches Aethylxylol vorläge, oder aber ein Gemenge von verschiedenen Isomeren, wurde ein kleiner Theil desselben in die Sulfosäure übergeführt und aus dem Kaliumsalz vermittelst Phosphorpentachlorid und Ammoniak das Sulfamid dargestellt. Das Sulfamid zeigte beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol sogleich zwei verschiedene Krystallformen: derbe, grosse Prismen neben langen, spiessigen Nadeln. Es musste demnach entweder ein einheitliches Aethylxylol zwei verschiedene Sulfosäuren oder zwei mit einander gemischte isomere Aethylxylole je eine Sulfosäure gebildet haben.

Es wurde nun die Gesammtmenge des Kohlenwasserstoffs mit concentrirter Schwefelsäure, in der er sich bei gelindem Erwärmen leicht löst, in die Sulfosäuren übergeführt. Eis, in kleinen Portionen eingetragen, schied die Säuren als dicken Krystallkuchen aus. Es wurde nun versucht, dieselben durch fractionirte Krystallisation ihrer Salze zu trennen. Zunächst wurden die Bariumsalze dargestellt und aus heissem Wasser fractionirt krystallisirt. Es traten zwar Unterschiede in den Löslichkeitsverhältnissen der beiden Bariumsalze zu Tage, doch waren dieselben unerheblich und auch die Krystallformen zeigten keine wahrnehmbare Verschiedenheit. Es wurden nun aus jeder Fraction die Natriumsalze hergestellt, doch auch diese liessen sich bei ihrer grossen Löslichkeit in Wasser nicht durch Krystallisation von einander trennen, so dass die aus den einzelnen Fractionen desselben bereiteten Sulfamide immer noch ein Gemenge von zwei verschiedenen Formen bildeten. Nachdem so die fractionirte Krystallisation der sulfonsauren Salze missglückt war, musste probirt werden, ob diese Operation bei den Sulfamiden sich mit besserem

Erfolg ausführen liess. Die Sulfamide schieden sich aus der Ammoniakflüssigkeit in festen Brocken ab, die so lange mit kleinen Mengen Alkohol behandelt wurden, als noch Substanz in Lösung ging. Aus der heissen gesättigten, alkoholischen Lösung der Sulfamide schossen beim Erkalten zunächst centimetergrosse, prachtvoll ausgebildete Prismen an. Dieselben wurden abgesogen. Aus der Mutterlauge krystallisirten bei weiterem Verdunsten, neben den eben beschriebenen Prismen, lange in Büscheln gruppirte, spiessige Nadeln aus. Die beiden Krystallformen wurden sorgfältig von einander durch Auslesen mit der Pincette getrennt. Jedes Sulfamid wurde für sich des öfteren aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das in Prismen krystallisirende Sulfamid schmolz bei 122°—123°; das in Nadeln krystallisirende zeigte einen sehr scharfen Schmelzpunkt bei 126°. Das Mengenverhältniss des ersteren zum letzteren betrug ca. 3 : 1.

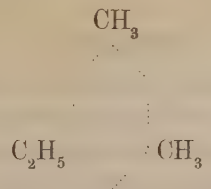
A.

Aus dem in Nadeln vom Schmelzpunkt 126° krystallisirenden Sulfamid wurde durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° der Kohlenwasserstoff abgesprengt. Nach mehrmaliger Rectification siedete das Aethylxylol bei 188°. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die auch bei andauerndem Stehen in einer Mischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrt.

Oxydation.

Um die Constitution dieses Aethylxylols aufzuklären, wurden 4 gr desselben in bereits oben geschilderter Weise mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Die Säure krystallisirte beim Erkalten aus der sauren Flüssigkeit in grossen Nadeln aus. Nach dem Behandeln mit Zinn und Salzsäure zur Entfernung der Nitroproducte wurde sie mit Wasserdämpfen überdestillirt. Sie war mit diesen leicht flüchtig

und schied sich im Destillat fest aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus starkem Alkohol bildete sie grosse, wohlausgebildete Krystalle, die den Schmelzpunkt 164° zeigten. Dieser Schmelzpunkt ist sehr annähernd der der Mesitylensäure (166°), welcher die Säure auch in der Krystallform glich. War die Säure in der That identisch mit Mesitylensäure, so musste sie, wie diese, bei der Destillation mit Kalk Metaxylol bilden. Bestätigt wurde dies durch den Versuch, denn der bei der Destillation des Kalksalzes der Säure mit Aetzkalk übergehende Kohlenwasserstoff wurde mit Salpeter-Schwefelsäure in das Trinitroproduct übergeführt, welch letzteres genau den von Luhmann[1]) für Trinitrometaxylol angegebenen Schmelzpunkt, nämlich 176° zeigte. Es ist damit constatirt, dass die in Frage stehende Säure identisch ist mit der Mesitylensäure. Da letztere nun die symmetrische Dimethylbenzoësäure ist, so besitzt das vorliegende Aethylxylol gleichfalls die symmetrische Constitution, hat also die Structurformel



Sulfonsäure des sym. Aethylxylols.

Bei längerem Schütteln löst sich das sym. Aethylxylol schon in der Kälte in dem doppelten Volumen conc. Schwefelsäure. Auf Zusatz von wenig Wasser scheidet sich die Sulfosäure ölig ab. Auch bei längerem Stehen in Kältemischung konnte ein Erstarren derselben nicht erreicht werden.

Sulfonsaures Barium.

Es ist sowohl in kaltem, als in heissem Wasser ziemlich

[1]) Ann. d. Ch. u. Ph. 144, p. 214.

schwer löslich und krystallisirt aus letzterem in kleinen, weissen Blättchen. Es ist wasserfrei.

Bariumbestimmung.

0,7462 gr gut getrocknetes Salz geben 0,3040 gr Ba SO_4, entsprechend 0,1788 gr Ba.

Für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$

berechnet:	gefunden:
24,34 % Ba	23,96 % Ba.

Sulfonsaures Kalium.

Dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in kleinen, flachen Nadeln.

Krystallwasserbestimmung.

1,3618 gr lufttrockenes Kaliumsalz erleiden beim Erhitzen auf 110°—115° einen Gewichtsverlust von 0,1665 gr.

Für $C_{10}H_{13} \cdot SO_3K + 2H_2O$

berechnet:	gefunden:
12,50 %	12,23 %.

Sulfamid.

Aus dem Kaliumsalz wurde in bekannter Weise das Sulfamid dargestellt. Es erwies sich als vollkommen identisch mit dem oben beschriebenen, in Nadeln krystallisirenden Sulfamid, sowohl in Krystallform als in den Löslichkeitsverhältnissen. Der Schmelzpunkt lag gleichfalls wieder bei 126°.

Trinitroderivat.

Mit Salpeter-Schwefelsäure bildet das symmetrische Aethylxylol ein Trinitroderivat, das in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und aus diesem in kleinen, gelblich-weissen Prismen vom Schmelzpunkt 116° krystallisirt.

Tribromaethylxylol.

Wenn man nach Zusatz von etwas Jod das sym. Aethylxylol mit überschüssigem Brom behandelt, so erhält

man ein in Alkohol leicht lösliches, in schönen, weissen Nadeln krystallisirendes Tribromderivat. Der Schmelzpunkt liegt bei 92°.

Jacobsen[1]) hat für das Tribromderivat sowohl als für das Trinitroderivat des von ihm auf dem Wege der Ketoncondensation hergestellten sym. Aethylxylols Schmelzpunkte gefunden, die von den oben angegebenen erheblich abweichen, so für das Tribromderivat 218°, für das Trinitroderivat 238°. Das gleichfalls von Jacobsen[2]) hergestellte Trinitroderivat des isomeren Aethylparaxylols schmilzt hingegen bei 129°.

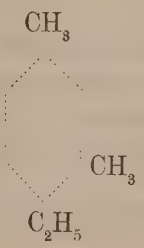
B.

Das in Prismen vom Schmelzpunkt 122°—123° krystallisirende Sulfamid wird im Druckrohr durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° abgesprengt. Nach mehrmaligem Rectificiren siedet das Aethylxylol bei 186° und stellt eine helle, bewegliche Flüssigkeit dar, die in Kältemischung nicht fest wird. Um die Stellung der Aethylgruppe in diesem, zunächst noch für rein gehaltenen Kohlenwasserstoff aufzuklären, wurde derselbe mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Bei der Untersuchung der entstandenen Säure ergab sich aber, dass dieselbe keineswegs einheitlich war. Es liessen sich vielmehr nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus starkem Alkohol 2 Säuren, wenn auch nicht in ganz reinem Zustande, isoliren, von denen die eine bei 163° schmolz, also noch auf die Anwesenheit von Mesitylensäure hinwies, während die andere, bei weitem überwiegende bei ca. 120° schmolz, was auf die Xylylsäure $C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}O_2H$ vom Schmelzpunkt 126° deutete. Es konnte demnach keinem Zweifel unterliegen, dass das vorliegende Aethylxylol noch erheblich durch Antheile der isomeren, symmetrischen Ver-

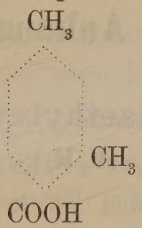
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 7. 1434.
[2]) „ „ „ „ „ 19. 2516.

bindung verunreinigt war, und dass demnach die fractionirte Krystallisation der beiden Sulfamide nicht zu einer vollständigen Trennung derselben geführt hatte. Es musste in Folge dessen nochmals eine sorgfältige Reinigung dieses Aethylxylols vorgenommen werden. Es wurde zunächst wiederum eine fractionirte Krystallisation der sulfonsauren Barium- und Kaliumsalze vorgenommen, doch auch dieses Mal ohne jeden Erfolg, denn wieder liessen sich keine irgend wie ins Auge springende Verschiedenheiten in Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen erkennen, und wieder schmolzen die aus den 6 verschiedenen Fractionen des Kaliumsalzes dargestellten 6 Sulfamide alle zwischen den Graden 123°—125°. Auch die Krystallform der Sulfamide, grosse, glashelle Prismen, war gegen früher unverändert und die Nadeln des isomeren Sulfamids traten nicht auf. Es musste demnach versucht werden, durch eine peinlich genau ausgeführte fractionirte Krystallisation der 6 Sulfamide die so ausserordentlich fest anhaftende Verunreinigung zu beseitigen. Nach oftmaliger Umkrystallisation aus 96%igem Alkohol fingen die Schmelzpunkte allmälig an langsam zu steigen, bei jedesmaliger Krystallisation um etwa 2°. So wurde nach unzähligem Umkrystallisiren endlich erreicht, dass der Haupttheil des Sulfamids bei 146°—148° schmolz, während die aus den Mutterlaugen gewonnenen Sulfamide in ihren Schmelzpunkten gleichfalls eine aufstrebende Tendenz zeigten.

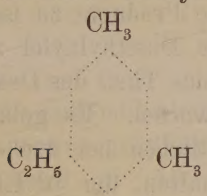
Demnach zeigte jetzt das Sulfamid denselben Schmelzpunkt und auch dieselbe Krystallform, wie das Sulfamid des Aethylxylols:

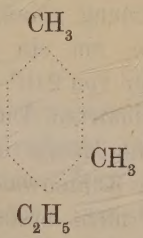


Aus einem Theil des Sulfamids wurde nun im Druckrohr mit Salzsäure der Kohlenwasserstoff abgesprengt und mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Die entstandene Säure erwies sich jetzt als einheitlich und schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser bei 125°, zeigte also den Schmelzpunkt der Xylylsäure:



Demnach sind bei der Einwirkung von Bromaethyl auf Metaxylol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid die beiden isomeren Aethylxylole entstanden:





Anhang.

Diaethylxylol.

$C_6H_2 \cdot (C_2H_5)_2 \cdot (CH_3)_2$.

Die höher siedenden Theile des nach der Friedel-Crafts'schen Methode gewonnenen Destillats stellen eine bläulich fluorescirende Flüssigkeit dar, die von 210° an aufwärts siedet. Auch bei lang andauerndem Stehen in Kältemischung gelang es nicht, feste Producte zu isoliren. Es wurde, um ein etwa gebildetes Diaethylxylol zu erhalten, der von 210°—240° übergehende Theil des Destillats der fractionirten Destillation unterworfen. Es gelang so eine kleine Menge eines im Wesentlichen bei 220°—221° siedenden Kohlenwasserstoffs zu erhalten, der in Eis und Kochsalz nicht erstarrte. Aus seiner Bildungsweise und der Siedepunktsdifferenz gegen das Monoaethylxylol lässt sich schliessen, dass dieser Kohlenwasserstoff ein Diaethylxylol ist. Er erwies sich bei der Darstellung der sulfonsauren Salze und des Sulfamids als ein einheitlicher Körper.

Sulfonsäure.

Conc. Schwefelsäure löst das Diaethylxylol bei gelindem Erwärmen leicht auf. Zusatz von wenig Eis scheidet die Sulfosäure ölig aus.

Sulfonsaures Barium.

Das Bariumsalz krystallisirt durchaus einheitlich in schönen, grossen Blättern, die ziemlich schwer in Wasser löslich sind.

Krystallwasserbestimmung.

1,0663 gr lufttrockenes Salz erleiden einen Gewichtsverlust von 0,2040 gr.

Für $(C_{12}H_{17} \cdot SO_3)\,Ba + 8\,H_2O$

berechnet:	gefunden:
18,87 % H_2O.	19,13 % H_2O.

Sulfonsaures Natrium.

Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus diesem in schönen Blättchen.

Krystallwasserbestimmung.

0,8761 gr lufttrockenes Salz erleiden einen Gewichtsverlust von 0,1292 gr.

Für $C_{12}H_{17} \cdot SO_3Na + 2^1/_2\,H_2O$

berechnet:	gefunden:
14,88 % C_2O.	14,74 % H_2O.

Sulfamid.

Das Sulfamid bleibt unter Ammoniakwasser ölig. Es wird auf eine gekühlte Thonplatte gestrichen. Der Rückstand wird in Alkohol aufgenommen. Das Sulfamid krystallisirt aus Alkohol in derben Prismen, aus stark verdünntem Weingeist in feinen Nadeln. Schmelzpunkt 98 °—99 °.

Vorliegende Untersuchungen wurden im chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock ausgeführt.

Kurz nach Beendigung dieser Arbeit starb mein hochverehrter Lehrer, Herr Prof. Dr. Jacobsen, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde. Gern erinnere ich mich der freundlichen und bereitwilligen Unterstützung, die mir von dem Verstorbenen in so reichlichem Maasse zu Theil wurde.